

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-338746

(43) 公開日 平成10年(1998)12月22日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 G 69/28

識別記号

F I

C 0 8 G 69/28

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-356687

(22) 出願日 平成9年(1997)12月25日

(31) 優先権主張番号 特願平9-93694

(32) 優先日 平9(1997)4月11日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 田村 興造

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
クラレ内

(72) 発明者 岡 秀明

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
クラレ内

(72) 発明者 柏村 次史

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
クラレ内

(54) 【発明の名称】 ポリアミドの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 力学的特性、耐熱性、低吸水性、耐薬品性などの諸特性に優れる微粒子状の半芳香族ポリアミドを、原料モノマーから一段階の反応で、且つ短時間で製造し得る方法を提供すること。

【解決手段】 テレフタル酸を60～100モル%含有するジカルボン酸および炭素数6～18の脂肪族ジアミンを60～100モル%含有するジアミンからなる原料モノマーを、有機溶剤の存在下で重合させてポリアミドを製造する方法において、生成するポリアミドの溶解量が0.1重量%以下である有機溶剤を原料モノマーの合計重量に対して20重量%以上の割合で用い、180℃～(T_m-10)℃(T_mは生成するポリアミドの融点を表す)の温度条件で、攪拌しながら重合させることを特徴とするポリアミドの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 テレフタル酸を 6 0 ~ 1 0 0 モル % 含有するジカルボン酸および炭素数 6 ~ 1 8 の脂肪族ジアミンを 6 0 ~ 1 0 0 モル % 含有するジアミンからなる原料モノマーを、有機溶剤の存在下で重合させてポリアミドを製造する方法において、生成するポリアミドの溶解量が 0. 1 重量 % 以下である有機溶剤を原料モノマーの合計重量に対して 2 0 重量 % 以上の割合で用い、1 8 0 ℃ ~ (T_m - 1 0) ℃ (T_m は生成するポリアミドの融点を表す) の温度条件で、攪拌しながら重合させることを特徴とするポリアミドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半芳香族ポリアミドの製造方法に関する。より詳しくは、力学的特性、耐熱性、低吸水性、耐薬品性などの諸特性に優れた微粒子状の半芳香族ポリアミドを、原料モノマーから一段階の反応で、且つ短時間で製造し得る方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 従来からナイロン 6、ナイロン 6 6 などに代表されるポリアミドは、その優れた特性と熔融成形の容易さから、衣料用、産業資材用の繊維として、あるいは汎用のエンジニアリングプラスチックとして広く用いられているが、一方では、耐熱性不足、吸水による寸法安定性不良などの問題点も指摘されている。特に近年の表面実装技術 (S M T) の発展に伴うリフローハンダ耐熱性を必要とする電気・電子部品分野、あるいは年々耐熱性への要求が高まる自動車のエンジンルーム内部品などにおいては、従来のポリアミドの使用が困難となってきたおり、より耐熱性、寸法安定性、機械特性、物理化学特性に優れたポリアミドへの要求が高まっている。

【 0 0 0 3 】 このような世の中の要求に対し、テレフタル酸と 1, 6 - ヘキサレンジアミンを主成分とする半芳香族ポリアミドが種々提案され、一部は実用化されている。しかしながら、テレフタル酸と 1, 6 - ヘキサレンジアミンからなるポリアミドは、ポリマーの分解温度を超える 3 7 0 ℃ 付近に融点があるため、熔融成形が困難であり、実用に耐えるものではない。そのため実際には、アジピン酸、イソフタル酸などのジカルボン酸、あるいはナイロン 6 などの脂肪族ポリアミドを 3 0 ~ 4 0 モル % 共重合することにより、実使用可能温度領域、すなわち 2 8 0 ~ 3 2 0 ℃ 程度にまで低融点化した組成で用いられている。

【 0 0 0 4 】 このように、通常、高耐熱性の半芳香族ポリアミドは、その分解温度と融点が接近するような組成で使用されるので、例えば、従来の一般的なポリアミドの製造方法であるバッチ式熔融重合法などでは、生成するポリアミドの熱分解を伴うことなく重合を行い、高分子量化することは困難であった。そのため、分解温度と

融点が接近するような半芳香族ポリアミド用の重合方法が提案されている。例えば、①特開昭 5 9 - 1 6 1 4 2 8 号公報および特開昭 5 9 - 1 5 5 4 2 6 号公報には、半芳香族ポリアミドの製造法として、芳香族ジカルボン酸成分単位およびアルキレンジアミン成分単位から形成される低次縮合物を、熔融剪断条件下に重縮合反応を行い、プレポリマーとした後に、さらに固相重合により高重合度化する方法が記載されている。また、②特開昭 6 3 - 8 4 1 6 号公報には、ポリアミドの塩または熔融重合により製造されたポリアミドの低次縮合物を、特定の熱媒体中で重合する方法が記載されている。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】 上記①のような半芳香族ポリアミドの製造方法では、低次縮合物を作る段階で水を溶媒として用いた溶液重合法を採用しているため、

(1) 反応温度が低く、反応に長時間を要する上に、ポリアミドを十分に高分子量化することが困難であり、各種特性に優れたポリアミドを得るためには、さらに固相重合などの後重合工程が必要であること ; (2) 重合度の上昇に伴い反応系の一部が固化し、取り扱いが困難になる恐れがあること ; (3) 重合温度の確保、ジアミン成分の揮散防止および反応系の固化防止のため、反応を密閉系で行う必要があり、水蒸気圧により反応系が高圧になるため、反応容器として高圧に耐えられる特別な容器を使用する必要があること ; (4) 反応終了後、低次縮合物を取り出すためには、例えば、1 0 k g / c m² 程度の大きな差圧で取り出さなければならず、取り扱いに注意を要することなどの問題点がある。また、上記②の製造方法では、予め、ナイロン塩または低次縮合物を合成しておく必要があり、さらに、予め製造されたナイロン塩または低次縮合物を用いて熱媒体中で重合反応を行うため、生成するポリアミドが凝集して熱媒体中に微分散しないため、重合反応の進行が遅く、実用上十分な重合度にまで重合反応を進めるためには非常に長時間を要する。また、得られた塊状のポリアミドを、その後のポリマー精製工程や造粒工程などに供するために、別途粉碎工程を経ることが必要な場合があり、製造工程が非常に複雑なものとなる。

【 0 0 0 6 】 本発明の目的は、力学的特性、耐熱性、低吸水性、耐薬品性などの諸特性に優れた微粒子状の半芳香族ポリアミドを、原料モノマーから一段階の反応で、且つ短時間で製造し得る方法を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意研究した結果、ポリアミドの原料モノマーを特定の有機溶剤の存在下に、1 8 0 ℃ ~ (T_m - 1 0) ℃ (T_m は生成するポリアミドの融点を表す) の温度条件で、攪拌しながら重合させることにより、原料モノマーから一段階の反応で、且つ短時間に高重合度の微粒子状ポリアミドを製造することが出来るこ

とを見だし、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、テレフタル酸を60～100モル%含有するジカルボン酸および炭素数6～18の脂肪族ジアミンを60～100モル%含有するジアミンからなる原料モノマーを、有機溶剤の存在下で重合させてポリアミドを製造する方法において、生成するポリアミドの溶解量が0.1重量%以下である有機溶剤を原料モノマーの合計重量に対して20重量%以上の割合で用い、180℃～(T_m-10)℃(T_mは生成するポリアミドの融点を表す)の温度条件で、攪拌しながら重合させることを特徴とするポリアミドの製造方法に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】ポリアミドの製造原料として用いられるジカルボン酸は、テレフタル酸を60～100モル%含有している必要があり、65～100モル%含有しているのが好ましい。テレフタル酸の含有割合が60モル%未満の場合には、得られるポリアミドの耐熱性、耐薬品性などの諸特性が低下する。ジカルボン酸の40モル%以下の割合、好ましくは35モル%以下の割合であれば、テレフタル酸以外の他のジカルボン酸、例えば、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、3,3-ジエチルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸などの脂肪族ジカルボン酸；1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,4-フェニレンジオキシジ酢酸、1,3-フェニレンジオキシジ酢酸、ジフェン酸、ジ安息香酸、4,4'-オキシジ安息香酸、ジフェニルメタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4,4'-ジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸のうち1種または2種以上を用いることができる。これらのうちでもイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸が好ましく使用される。さらに、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸などの多価カルボン酸を、得られるポリアミドが溶融成形可能な範囲内で併用することもできる。

【0010】ポリアミドの製造原料として用いられるジアミンは、炭素数6～18の脂肪族ジアミンを60～100モル%含有している必要があり、75～100モル%含有しているのが好ましく、90～100モル%含有しているのがさらに好ましい。炭素数6～18の脂肪族ジアミンとしては、例えば、1,6-ヘキサレンジアミン、1,7-ヘプタンジアミン、1,8-オクタンジアミン、1,9-ノナンジアミン、1,11-ウンデカンジアミン、1,12-ドデカンジアミンなどの直鎖脂肪

族ジアミン、3-メチル-1,5-ペンタンジアミン、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、2-メチル-1,8-オクタンジアミン、5-メチル-1,9-ノナンジアミンなどの分岐鎖状脂肪族ジアミン；シクロヘキサレンジアミン、メチルシクロヘキサレンジアミン、イソホロンジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ノルボルナンジメチルアミン、トリシクロデカンジメチルアミンなどの脂環式ジアミンなどを挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。これらのうち、得られるポリアミドの各種特性が優れるという理由から、1,6-ヘキサレンジアミン、1,7-ヘプタンジアミン、1,8-オクタンジアミン、1,9-ノナンジアミン、1,11-ウンデカンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、2-メチル-1,8-オクタンジアミンが好ましく、1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタンジアミンを併用するのがさらに好ましい。1,9-ノナンジアミン(NMDA)と2-メチル-1,8-オクタンジアミン(MODA)を併用する場合には、NMDA:MODAのモル比が99:1～10:90となるような割合で用いるのが好ましく、95:5～20:80となるような割合で用いるのがより好ましい。ジアミンの40モル%以下の割合、好ましくは25モル%以下の割合、より好ましくは10モル%以下の割合であれば、炭素数6～18の脂肪族ジアミン以外の他のジアミン、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、キシレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルなどの芳香族ジアミンのうち1種または2種以上を用いることができる。

【0011】本発明に用いられる有機溶剤は、重合反応により生成するポリアミドの溶解量が0.1重量%以下であり、重合温度において化学的に安定である物質であれば特に制限はない。このような有機溶剤としては、例えば、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、プソイドクメン、イソプロピルベンゼン、ジフェニルエーテル、ビフェニル、ジメチルビフェニル、ジエチルビフェニル、トリメチルビフェニル、トリエチルビフェニル、トリプロピルビフェニル、テトラエチルビフェニル、シクロヘキシルビフェニル、シクロヘキシルベンゼン、水素化トリフェニル、水素化ビフェニル、水素化ターフェニル、ベンジルトルエン、イソプロピルナフタレンなどを挙げることができ、これらのうち1種または2種以上を混合して用いることができる。これらのなかでも、キシレン、ジフェニルエーテルとビフェニルの混合物、イソプロピルナフタレン、ジフェニルエーテルを用いるのが好ましい。

【0012】有機溶剤の使用量は、ジカルボン酸およびジアミンからなる原料モノマーの合計重量に対して20

重量%以上である必要があり、20~1900重量%であるのが好ましい。有機溶剤の使用量が、原料モノマーの合計重量に対して20重量%より少ないと、生成するポリアミドが有機溶剤中に微粒子状に微分散することができず、塊状となるため、重合反応速度が著しく低下する。

【0013】ポリアミドを重合させる際に、重合速度の増加および重合時に生成したポリアミドが劣化するのを防止する目的で、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、またはその塩、またはそのエステルなどのリン系触媒を反応系に添加するのが好ましい。このうち、生成するポリアミドの品質が優れている点から、次亜リン酸誘導体が好ましく、特に、次亜リン酸ナトリウムが価格および取り扱いの容易さから好ましい。これらのリン系触媒の添加量はジカルボン酸およびジアミンの合計重量に対して0.01~5重量%であるのが好ましく、0.05~2重量%であるのがより好ましく、0.07~1重量%であるのが特に好ましい。

【0014】さらに、ポリアミドを重合させる際に、分子量調節および溶融安定性を向上させる目的で、末端封止剤を添加するのが好ましい。末端封止剤としては、ポリアミド末端のアミノ基またはカルボキシル基と反応性を有する単官能性の化合物であれば特に制限はないが、反応性および封止末端の安定性などの点から、モノカルボン酸またはモノアミンが好ましく、取り扱いの容易さなどの点から、モノカルボン酸がより好ましい。その他、無水フタル酸などの酸無水物、モノイソシアネート、モノ酸ハロゲン化物、モノエステル類、モノアルコール類なども使用できる。

【0015】末端封止剤として使用できるモノカルボン酸としては、アミノ基との反応性を有するものであれば特に制限はないが、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、イソブチル酸などの脂肪族モノカルボン酸；シクロヘキサンカルボン酸などの脂環式モノカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、 α -ナフタレンカルボン酸、 β -ナフタレンカルボン酸、メチルナフタレンカルボン酸、フェニル酢酸などの芳香族モノカルボン酸、あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。これらの内、反応性、封止末端の安定性、価格などの点から、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、安息香酸が特に好ましい。

【0016】末端封止剤として使用されるモノアミンとしては、カルボキシル基との反応性を有するものであれば特に制限はないが、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミ

ン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミンなどの脂肪族モノアミン；シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンなどの脂環式モノアミン；アニリン、トルイジン、ジフェニルアミン、ナフチルアミンなどの芳香族モノアミン、あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。これらの内、反応性、沸点、封止末端の安定性および価格などの点から、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリンが特に好ましい。

【0017】ポリアミドを製造する際に用いることのできる末端封止剤の量は、用いる末端封止剤の反応性、沸点、反応装置、反応条件などによって変化するが、通常、ジカルボン酸およびジアミンの総合計モル数に対して0.1~15モル%の範囲内で用いることができる。

【0018】ポリアミドの重合は、ジカルボン酸とジアミンの原料モノマー、および必要に応じて上記した他の添加剤を、ナイロン塩を経由せずに、直接反応容器に仕込み、前記した有機溶剤の存在下に重合させる必要がある。原料モノマーを直接使用して一段階で重合することにより、ナイロン塩を製造する工程が省略でき、さらに、重合反応中に生成するポリアミドが、有機溶剤中に微粒子状に微分散するため、高い重合反応速度が得られる。

【0019】ポリアミドの重合反応温度は180℃~(T_m-10)℃(T_mは生成するポリアミドの融点を表す)であり、より好ましくは200℃~(T_m-10)℃である。重合反応温度がこの範囲内であると、十分な重合速度が得られ、かつ各種特性に優れた品質のよいポリアミドが得られる。なお、ポリアミドを重合する際に、急激に昇温して重合を行うと、重合生成物の塊状化が起こる場合があるので、塊状化が起こらないように、例えば、まず220℃で数時間重合させた後、さらに230℃で重合させるといったように、段階的に重合温度を昇温するのが好ましい。

【0020】さらに、ポリアミドの重合反応は、原料モノマーと有機溶剤との混合溶液を攪拌しながら重合させる必要がある。攪拌条件は特に制限されるものではないが、重合により生成するポリアミドが凝集することなく、微粒子状に微分散するような条件で攪拌するのが好ましい。特に、生成するポリアミド粒子の50重量%以上のものが粒子径300μm以下となるような条件で攪拌するのが好ましく、80重量%以上のものが粒子径300μm以下となるような条件で攪拌するのがより好ましい。生成するポリアミド粒子の粒子径がこの範囲内であると、重合速度が大きく、短時間で十分な重合度に到達し、重合度のばらつきが小さくなる。攪拌を行わない場合には、生成するポリアミドが塊状となり、重合速度の低下を招き、さらには重合度のばらつきが大きくなる。

【0021】ポリアミドの重合は、不活性ガス雰囲気下で加熱して行うのが好ましいが、ジアミンが重合温度で大気圧に近い蒸気圧を有する場合は、ジアミンの揮散によるジカルボン酸とジアミンのモルバランスの崩れを防ぐために、反応の初期段階を密閉系で行うのが好ましい。密閉系で反応を行う場合も、反応系内の各成分の分圧が小さいため、水を用いる重合法に比べかなり低圧で重合を行うことができる。

【0022】十分に高重合度化したポリアミドを得るためには、重合反応により副生する水を反応系外に除去しながら重合反応を行うのが好ましい。水を除去する際に、有機溶剤もその温度での蒸気圧に応じて反応系外に除去されてしまうので、有機溶剤の量が著しく減少し、生成するポリアミドの塊状化を招く恐れがある場合には、原料の仕込み時に、除去される量に相当する有機溶剤を予め補っておくか、重合反応中に有機溶剤を補充するのが好ましい。

【0023】重合反応の反応率や重合度を制御するために、重合反応中に流出する水の量を測定して反応率を概算したり、あるいは内圧の変化から重合反応が平衡に到達しているのかどうかを見積もることができる。

【0024】本発明の製造方法により生成したポリアミドは、重合反応温度においてのみならず、室温付近に冷却したときもその大半は微粒子として存在しているため、該生成ポリアミドの取り出しが容易に行えるだけでなく、その後のポリマー精製工程、造粒工程、あるいは成形工程に供する際に、改めて粉碎する必要がなく、そのまま用いることができる。

【0025】生成物の反応容器からの取り出しは、熱時、あるいは冷却後、反応容器下部から有機溶剤とともに流体として抜き出すことができるし、あるいは、反応容器上部からも容易に取り出すことができる。反応容器から取り出したポリアミドと有機溶剤との混合物の固液分離操作は、濾過、あるいは遠心脱液によって有機溶剤をポリアミドから除去することができる。ポリアミドから有機溶剤を完全に除去するためには、例えば、上記の固液分離操作後、必要に応じて、メタノール、エタノール、アセトン、ヘキサンなどの揮発性有機溶剤で洗浄後、減圧乾燥することによって達成される。また、固液分離操作後、あるいは減圧乾燥後に、バント付き押出し機を通過させることによって達成される。

【0026】本発明のポリアミドの製造方法において、ガラス繊維、炭素繊維、無機粉末状フィラー、有機粉末状フィラー、着色剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、結晶化促進剤、可塑剤、滑剤などの添加剤を、必要に応じて、重合反応の任意の段階において添加することができる。

【0027】また、本発明により得られるポリアミドは、ガラス繊維、炭素繊維、無機粉末状フィラー、有機粉末状フィラーなどを配合した強化系、他種ポリマーと

のアロイなどの形態でも使用することができ、射出成形、ブロー成形、押出成形、圧縮成形、真空成形などの各種成形法が適用できる。さらに、エンジニアリングプラスチックとしての通常の成形品のみならず、フィルムや繊維の形態にも成形可能であり、産業資材、工業材料、家庭用品などに好適に使用することができる。

【0028】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。なお、実施例中の極限粘度 $[\eta]$ 、引張強度、引張伸び、粒子径分布、ポリアミドの有機溶剤への溶解量は、以下の方法により測定した。

【0029】極限粘度 $[\eta]$ ：濃硫酸中、30℃にて、0.05、0.1、0.2、0.4 g/dlの濃度の試料の固有粘度 (η_{inh}) を測定し、これを濃度0に外挿した値を極限粘度 $[\eta]$ とした。

【0030】引張強度、引張伸び：JIS1号ダンベル型試験片（厚み3mm）を用い、JIS K-7113に従って測定した。

【0031】粒子径分布：目の開きが300 μ mのふるいを用いて粒径分別し、ふるいを通過したポリアミドの割合（重量%）を測定した。

【0032】ポリアミドの有機溶剤への溶解量：0.1重量%に相当する量のポリアミドを有機溶剤に添加し、完全に溶解するかどうかを目視により判定した。以下の実施例および比較例で使用した有機溶剤では、いずれもポリアミドは完全に溶解せず、ポリアミドの溶解量は0.1重量%以下であった。

【0033】実施例1

テレフタル酸65.46g（0.394モル）、1,9-ノナンジアミン53.82g（0.34モル）、2-メチルー1,8-オクタンジアミン9.50g（0.06モル）、安息香酸1.465g（0.012モル）、次亜リン酸ナトリウム一水和物0.130g（原料に対して0.1重量%）、ジフェニルエーテル95.83gおよびビフェニル34.55gを内容積500ミリリットルのオートクレーブに入れ、窒素置換した。2時間かけて内部温度を230℃に昇温し、そのまま3時間反応させた。反応は常に攪拌しながら行い、また圧力が5 kg/cm²を超えない様に適宜放圧した。内容物を室温付近まで冷却した後、オートクレーブから抜き出した。4Gのガラスフィルターを用いて有機溶剤を除去した後、200℃、減圧下で12時間乾燥し、極限粘度 $[\eta]$ が1.30のポリアミドを得た。得られたポリアミドの95重量%が、粒子径300 μ m以下であった。このポリアミドを、シリンダ温度330℃、金型温度100℃で射出成形し、得られた成形品の引張強度および引張伸びを測定した。得られた結果を下記の表1に示す。

【0034】実施例2

テレフタル酸91.70g（0.552モル）、1,9

ーノナンジアミン75.35g(0.476モル)、2-メチルー1,8-オクタンジアミン13.30g(0.084モル)、安息香酸2.052g(0.0168モル)、次亜リン酸ナトリウム一水和物0.182g(原料に対して0.1重量%)、ジフェニルエーテル57.45gおよびビフェニル20.72gを内容積500ミリリットルの還流冷却管付のセパラブルフラスコに入れ、窒素置換した。窒素雰囲気下、大気圧で、攪拌しながら2時間かけて内部温度を230℃に昇温し、そのまま3時間反応させた。内容物を室温付近まで冷却した後、セパラブルフラスコから取り出した。4Gのガラスフィルターを用いて有機溶剤を除去した後、さらに2Lのメタノールで洗浄し、120℃、減圧下で12時間乾燥し、極限粘度 $[\eta]$ が1.25のポリアミドを得た。得られたポリアミドの86重量%が粒子径300 μ m以下であった。このポリアミドを、シリンダ温度330℃、金型温度100℃で射出成形し、得られた成形品の引張強度および引張伸度を測定した。得られた結果を下記の表1に示す。

【0035】実施例3

テレフタル酸26.25g(0.158モル)、1,9-ノナンジアミン21.53g(0.136モル)、2-メチルー1,8-オクタンジアミン3.80g(0.024モル)、安息香酸0.586g(0.0048モル)、次亜リン酸ナトリウム一水和物0.052g(原料に対して0.1重量%)、ジフェニルエーテル153.52gおよびビフェニル55.35gを内容積500ミリリットルのオートクレーブに入れ、窒素置換した。2時間かけて内部温度を230℃に昇温し、そのまま3時間、密閉して反応させた。反応は常に攪拌しながら行った。反応中、圧力は最高7kg/cm²を示した。内容物を室温付近まで冷却した後、オートクレーブから取り出した。4Gのガラスフィルターを用いて有機溶剤を除去した後、200℃、減圧下で12時間乾燥し、極限粘度 $[\eta]$ が0.96のポリアミドを得た。得られたポリアミドの88重量%が粒子径300 μ m以下であった。このポリアミドを、シリンダ温度330℃、金型温度100℃で射出成形し、得られた成形品の引張強度および引張伸度を測定した。得られた結果を下記の表1に示す。

【0036】実施例4

テレフタル酸65.46g(0.394モル)、1,9-ノナンジアミン63.32g(0.40モル)、安息香酸1.465g(0.012モル)、次亜リン酸ナトリウム一水和物0.130g(原料に対して0.1重量%)およびイソプロピルナフタレン130.38gを内容積500ミリリットルのオートクレーブに入れ、窒素置換した。2時間かけて内部温度を230℃に昇温し、そのまま3時間反応させた。反応は常に攪拌しながら行い、また圧力が5kg/cm²を超えない様に適宜放圧

した。内容物を室温付近まで冷却した後、オートクレーブから取り出した。4Gのガラスフィルターを用いて有機溶剤を除去した後、200℃、減圧下で12時間乾燥し、極限粘度 $[\eta]$ が0.85のポリアミドを得た。得られたポリアミドの93重量%が粒子径300 μ m以下であった。このポリアミドを、シリンダ温度330℃、金型温度100℃で射出成形し、得られた成形品の引張強度および引張伸度を測定した。得られた結果を下記の表1に示す。

10 【0037】実施例5

テレフタル酸45.85g(0.276モル)、イソフタル酸19.60g(0.118モル)、1,6-ヘキサジアミン46.48g(0.40モル)、安息香酸1.465g(0.012モル)、次亜リン酸ナトリウム一水和物0.113g(原料に対して0.1重量%)およびジフェニルエーテル113.51gを内容積500ミリリットルのオートクレーブに入れ、窒素置換した。2時間かけて内部温度を230℃に昇温し、そのまま3時間反応させた。反応は常に攪拌しながら行い、また圧力が5kg/cm²を超えない様に適宜放圧した。内容物を室温付近まで冷却した後、オートクレーブから取り出した。4Gのガラスフィルターを用いて有機溶剤を除去した後、200℃、減圧下で12時間乾燥し、極限粘度 $[\eta]$ が1.21のポリアミドを得た。得られたポリアミドの94重量%が粒子径300 μ m以下であった。このポリアミドを、シリンダ温度330℃、金型温度100℃で射出成形し、得られた成形品の引張強度および引張伸度を測定した。得られた結果を下記の表1に示す。

30 【0038】実施例6

テレフタル酸65.46g(0.394モル)、1,9-ノナンジアミン53.82g(0.34モル)、2-メチルー1,8-オクタンジアミン9.50g(0.06モル)、安息香酸1.465g(0.012モル)、次亜リン酸ナトリウム一水和物0.130g(原料に対して0.1重量%)およびキシレン650gを内容積2リットルのオートクレーブに入れ、窒素置換した。2時間かけて内部温度を220℃に昇温し、2時間反応させた後、さらに内部温度を230℃に昇温し、4時間反応させた。反応は常に攪拌しながら行い、また圧力が7~10kg/cm²になるように適宜放圧した。内容物を室温付近まで冷却した後、オートクレーブから取り出した。4Gのガラスフィルターを用いて有機溶剤を除去した後、180℃、減圧下で12時間乾燥し、極限粘度 $[\eta]$ が1.30のポリアミドを得た。得られたポリアミドの95重量%が粒子径300 μ m以下であった。このポリアミドを、シリンダ温度330℃、金型温度100℃で射出成形し、得られた成形品の引張強度および引張伸度を測定した。得られた結果を下記の表1に示す。

50 【0039】

【表 1】

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| ポリアミド組成 ジカルボン酸成分 (モル%) ジアミン成分 (モル%) | TA (100) HMDA/MODA (85/15) | TA (100) HMDA/MODA (85/15) | TA (100) HMDA/MODA (85/15) | TA (100) HMDA (100) | TA/IA (70/30) HMDA (100) | TA (100) HMDA/MODA (85/15) |
| 仕込み形態 | 原料モノマー | 原料モノマー | 原料モノマー | 原料モノマー | 原料モノマー | 原料モノマー |
| 有機溶剤 種類 使用量*1 (重量%) | DPE/BPH 100 | DPE/BPH 43 | DPE/BPH 400 | IPN 100 | DPE 100 | キシレン 500 |
| 重合条件 重合温度 (°C) 重合時間 (時間) | 230 3 | 230 3 | 230 3 | 200 3 | 230 3 | 220 ⇒ 230 2 ⇒ 4 |
| ポリアミドの物性値 融点 (°C) 極限粘度 [η] 粒子径300μm以下の割合 (重量%) 引張強度 (kgf/cm ²) 引張伸度 (%) | 308 1.30 95 970 19 | 308 1.25 86 970 17 | 308 0.96 88 960 11 | 317 0.85 93 960 12 | 320 1.21 94 1030 4.5 | 308 1.28 95 970 18 |

(略号) TA: テレフタル酸、IA: イソフタル酸、HMDA: 1,9-ノナンジアミン、
MODA: 2-メチル-1,8-オクタンジアミン、HMDA: 1,6-ヘキサレンジアミン、
DPE/BPH: ジフェニルエーテル/ビフェニル混合溶剤 (重量比: 73.5/26.5)
IPN: イソプロピルナフタレン、DPE: ジフェニルエーテル

*1: 原料モノマーの合計重量に対する割合

【0040】比較例 1

テレフタル酸 3272.9 g (19.70 モル)、1,9-ノナンジアミン 2690.9 g (17.0 モル)、2-メチル-1,8-オクタンジアミン 474.9 g (3.0 モル)、安息香酸 73.27 g (0.60 モル)、次亜リン酸ナトリウム一水和物 6.5 g (原料に対して 0.1 重量%) および蒸留水 6 リットルを内容積 20 リットルのオートクレーブに入れ、窒素置換した。100℃で30分間攪拌し、2時間かけて内部温度を210℃に昇温した。この時、オートクレーブは22 kg/cm²まで昇圧した。そのまま1時間反応を続けた後230℃に昇温し、その後2時間、230℃に温度を保ち、水蒸気を徐々に抜いて圧力を22 kg/cm²に保ちながら反応させた。次に、30分かけて圧力を10 kg/cm²まで下げ、さらに1時間反応させた。その後粉砕し、粒径500 μm~1690 μmのポリアミドをふるいを用いて選別し、100℃、減圧下で12時間乾燥し、極限粘度 [η] が0.25 dl/gの低次縮合物を得た。上記低次縮合物 125 g、ジフェニルエーテル 91.88 g、およびビフェニル 33.13 g を内容積 500 ミリリットルのオートクレーブに入れ、窒素置換した。2時間かけて内部温度を230℃に昇温し、そのまま3時間反応させた。反応は常に攪拌しながら行い、また圧力が5 kg/cm²を超えない様に適宜放圧した。内容物を室温付近まで冷却した後、オートクレーブから取り出した。4 Gのガラスフィルターを用いて有機溶剤を除去した後、200℃、減圧下で12時間乾燥し、極限粘度 [η] が0.60のポリアミドを得た。得

られたポリアミドの33重量%が粒子径300 μm以下であった。このポリアミドを、シリンダ温度330℃、金型温度100℃で射出成形し、得られた成形品の引張強度および引張伸度を測定した。得られた結果を下記の表2に示す。

【0041】比較例 2

テレフタル酸 117.82 g (0.709 モル)、1,9-ノナンジアミン 96.87 g (0.612 モル)、2-メチル-1,8-オクタンジアミン 17.10 g (0.108 モル)、安息香酸 2.638 g (0.022 モル)、次亜リン酸ナトリウム一水和物 0.234 g (原料に対して 0.1 重量%)、ジフェニルエーテル 19.14 g およびビフェニル 6.90 g を内容積 500 ミリリットルのオートクレーブに入れ、窒素置換した。2時間かけて内部温度を230℃に昇温し、そのまま3時間反応させた。反応は常に攪拌しながら行い、また圧力が5 kg/cm²を超えない様に適宜放圧した。内容物を室温付近まで冷却した後、オートクレーブから取り出した。4 Gのガラスフィルターを用いて有機溶剤を除去した後、200℃、減圧下で12時間乾燥し、極限粘度 [η] が0.38のポリアミドを得た。得られたポリアミドの24重量%が粒子径300 μm以下であった。このポリアミドを、シリンダ温度330℃、金型温度100℃で射出成形し、得られた成形品の引張強度および引張伸度を測定した。得られた結果を下記の表2に示す。

【0042】比較例 3

テレフタル酸 65.46 g (0.394 モル)、1,9

ーノナンジアミン 53.82 g (0.34 モル)、2-メチル-1,8-オクタンジアミン 9.50 g (0.06 モル)、安息香酸 1.465 g (0.012 モル)、次亜リン酸ナトリウム一水和物 0.130 g (原料に対して 0.1 重量%)、ジフェニルエーテル 95.83 g およびビフェニル 34.55 g を内容積 500 ミリリットルの還流冷却管付のセパラブルフラスコに入れ、窒素置換した。窒素雰囲気下、大気圧で、攪拌しながら 1 時間かけて内部温度を 160℃ に昇温し、そのまま 5 時間反応させた。内容物を室温付近まで冷却した後、オート

クレープから抜き出した。4 G のグラスフィルターを用いて熱媒体の多くを除去した後、200℃、減圧下で 12 時間乾燥し、極限粘度 $[\eta]$ が 0.09 のポリアミドを得た。得られたポリアミドの 87 重量% が粒子径 300 μm 以下であった。このポリアミドを、シリンダ温度 330℃、金型温度 100℃ で射出成形しようとしたところ、発泡が著しく成形は不可能であった。得られた結果を下記の表 2 に示す。

【0043】

【表 2】

| | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| ポリアミド組成 ジカルボン酸成分 (モル%) ジアミン成分 (モル%) | TA (100) NMDA/MODA (85/15) | TA (100) NMDA/MODA (85/15) | TA (100) NMDA/MODA (85/15) |
| 仕込み形態 | 低次縮合物 (η) 0.25 dl/g | 原料モノマー | 原料モノマー |
| 有機溶剤 種類 使用量*1 (重量%) | DPE/BPH 100 | DPE/BPH 11 | DPE/BPH 100 |
| 重合条件 重合温度 (℃) 重合時間 (時間) | 230 3 | 230 3 | 160 5 |
| ポリアミドの物性値 融点 (℃) 極限粘度 $[\eta]$ 粒子径 300 μm 以下の割合 (重量%) 引張強度 (kgf/cm ²) 引張伸度 (%) | 308 0.60 33 580 5 | 308 0.38 24 180 0.4 | 308 0.09 87 -+2 -+2 |

(略号) TA: テレフタル酸、 NMDA: 1,9-ノナンジアミン、

MODA: 2-メチル-1,8-オクタンジアミン、

DPE/BPH: ジフェニルエーテル/ビフェニル混合溶剤 (重量比: 73.5/26.5)

*1: 原料モノマーの合計重量に対する割合、 *2: 射出成形できず評価不能

【0044】

【発明の効果】本発明の製造方法により、力学的特性、耐熱性、低吸水性、耐薬品性などの諸特性に優れる微粒

子状の半芳香族ポリアミドを、原料モノマーから一段階の反応で、且つ短時間で製造し得る。